

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 特許公報 (B2)

(11)特許番号

特許第3526877号

(P3526877)

(45)発行日 平成16年5月17日(2004.5.17)

(24)登録日 平成16年2月27日(2004.2.27)

(51)Int.Cl.  
H 05 B 33/14  
C 09 K 11/06  
H 05 B 33/12  
33/22

識別記号  
6 8 0

F I  
H 05 B 33/14 B  
C 09 K 11/06 6 8 0  
H 05 B 33/12 A  
33/22 B  
D

請求項の数25(全 13 頁)

(21)出願番号 特願平10-539790  
(86) (22)出願日 平成10年3月11日(1998.3.11)  
(65)公表番号 特表2002-508107(P2002-508107A)  
(43)公表日 平成14年3月12日(2002.3.12)  
(86)国際出願番号 PCT/US 98/04831  
(87)国際公開番号 WO 98/041065  
(87)国際公開日 平成10年9月17日(1998.9.17)  
審査請求日 平成11年9月10日(1999.9.10)  
(31)優先権主張番号 60/036,679  
(32)優先日 平成9年3月11日(1997.3.11)  
(33)優先権主張国 米国(US)  
(31)優先権主張番号 09/038,226  
(32)優先日 平成10年3月11日(1998.3.11)  
(33)優先権主張国 米国(US)

(73)特許権者 503243818  
ジイ、オハイオ、ステイト、ユニバーシティー、リサーチ、ファンデーション  
THE OHIO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION  
アメリカ合衆国オハイオ州、コロンバス、ケニー、ロード、1960  
(72)発明者 アーサー、ジェイ、エブスタイン  
アメリカ合衆国オハイオ州、ペクスリー、サウス、マークル、55  
(74)代理人 100075812  
弁理士 吉武 賢次(外3名)  
審査官 今関 稲子

前置審査

最終頁に続く

(54)【発明の名称】色可変バイポーラ/AC発光素子

1  
【特許請求の範囲】

【請求項1】(a) 発光層として作用するように構成された重合体状層であって、前記重合体状層が、異なった発光および電子輸送特性を有する発光重合体である、ポリ(ピリジルビニレン/フェニレンビニレン)とポリ(フェニレン/チオフェン)との配合物を含んでなり、相互反対方向に電流を通すことが可能な重合体状層と、(b) 前記重合体状層の両方の側にそれぞれ配置された2つの電極とを具備してなり、前記重合体状層が前記電極の電気的に接触し、前記重合体状層に相互異なる方向に電流を通過させると、色可変発光を生成させることができ、前記発光の前記色が前記電流の前記方向に依存するものである、色可変エレクトロルミネセンス素子。  
【請求項2】前記重合体状層が、共役ポリマー、コポリ

2  
マーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるポリマーの配合物をさらに含んでなる、請求項1に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項3】前記重合体状層が、ポリピリジン、ポリピリジルビニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンベンゾピスチオゾール、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、ポリアセチレンおよびポリチエニレンビニレンからなる群から選択されるポリマーをさらに含んでなる、請求項1に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項4】前記電極が、アルミニウムおよび酸化インジウム錫からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項1に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項5】前記電極に供給される直流電源を更に具備してなる、請求項1に記載のエレクトロルミネセンス素

子。

【請求項6】前記電極に供給される交流電源を更に具備してなる、請求項1に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項7】(a) 第1非発光重合体状層と、

(b) 第2の非発光重合体状層と、

(c) 発光層として作用するように構成され、前記第1の非発光重合体状層と前記第2の非発光重合体状層との間に配置され、相互逆方向に電流を通すことが可能である中間重合体状層であって、ポリ(ビリジルビニレン/フェニレンビニレン)とポリ(フェニレン/チオフェン)との配合物を含んでなり、前記発光層と前記非発光重合体状層の少なくとも1つとの境界面が前記発光層と異なった色の発光をするように構成された中間重合体状層と、

(d) 前記第1の非発光重合体状層および前記第2の非発光重合体状層にそれぞれ電気的に接触している2つの電極と

を具備してなり、前記中間重合体状層が前記第1の非発光重合体状層および前記第2の非発光重合体状層に電気的に接触し、前記中間重合体状層に交互異なった方向に電流を通過させると、色可変発光を生成させることができ、前記発光の前記色が前記電流の前記方向に依存するものである、色可変エレクトロルミネセンス素子。

【請求項8】前記中間重合体状層が、共役ポリマー、コポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるポリマーの配合物をさらに含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項9】前記中間重合体状層が、ポリビリジン、ポリビリジルビニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンベンゾピスチオゾール、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、ポリアセチレンおよびポリチエニレンビニレンからなる群から選択されるポリマーをさらに含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項10】前記電極が、アルミニウムおよび酸化インジウム錫からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項11】前記電極に供給される直流電源を更に具備してなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項12】前記電極に供給される交流電源を更に具備してなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項13】第1の非発光重合体状層が、エメラルジン塩基ポリアニリン、エメラルジン塩基ポリアニリンのオリゴマー、スルホン化ポリアニリン、スルホン化ポリアニリンのオリゴマーおよびそれらの混合物からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項14】第2の非発光重合体状層が、エメラルジン塩基ポリアニリン、エメラルジン塩基ポリアニリンのオリゴマー、スルホン化ポリアニリン、スルホン化ポリアニリンのオリゴマー、それらの混合物および環置換誘導体からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項15】(a) 非発光重合体状層と、  
(b) 前記非発光重合体状層に電気的に接触している第1の電極、および第2の電極の2つの電極と、

(c) 異なった発光および電子輸送特性を有する発光重合体である、ポリ(ビリジルビニレン/フェニレンビニレン)とポリ(フェニレン/チオフェン)との配合物を含んでなり、発光層として作用するように構成され、前記非発光重合体状層と前記第2電極との間に配置され、相互逆方向に電流を通すことが可能であり、前記発光の前記色が前記電極の前記方向に依存するものである、中間重合体状層と

を具備してなり、前記中間重合体状層が、前記非発光重合体状層に電気的に接触し、前記中間重合体状層に交互異なった方向に電流を通過させると、色可変発光を生成させることができる、色可変エレクトロルミネセンス素子。

【請求項16】前記中間重合体状層が、共役ポリマー、コポリマーおよびそれらの混合物からなる群から選択されるポリマーの配合物をさらに含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項17】前記中間重合体状層が、ポリビリジン、ポリビリジルビニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン、ポリフェニレンベンゾピスチオゾール、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、ポリアセチレンおよびポリチエニレンビニレンからなる群から選択されるポリマーを含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項18】前記電極が、アルミニウムおよび酸化インジウム錫からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項19】前記電極に供給される直流電源を更に具備してなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項20】前記電極に供給される交流電源を更に具備してなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項21】前記非発光重合体状層が、エメラルジン塩基ポリアニリン、エメラルジン塩基ポリアニリンのオリゴマー、スルホン化ポリアニリン、スルホン化ポリアニリンのオリゴマー、それらの混合物および環置換誘導体からなる群から選択される材料を含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項22】前記中間重合体状層が、共役ポリマーおよび非共役ポリマーの両者のコポリマーおよびオリゴマ

一の両者からなる群から選択されるポリマーを含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項23】前記中間重合体状層が、共役ポリマーおよび非共役ポリマーの両者のコポリマーおよびオリゴマーの両者からなる群から選択されるポリマーを含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項24】前記中間重合体状層が少なくとも1つの分子ドーパントを含んでなる、請求項7に記載のエレクトロルミネセンス素子。

【請求項25】前記中間重合体状層が少なくとも1つの分子ドーパントを含んでなる、請求項15に記載のエレクトロルミネセンス素子。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 関連出願データ

この出願は、引用により明細書中に包含される1997年3月11日出願の米国仮出願番号60/036,679の利益を主張する。

##### 技術分野

本発明は、電場によって駆動され、エレクトロルミネセンス素子と一般に呼ばれる発光素子に関するものである。

##### 背景

過去十年において、有機エレクトロルミネセンス素子、特に共役ポリマー系発光素子（「LED」）に対する関心が高まっている。溶液加工性、バンドギャップ同調性および機械的可撓性などのポリマーの他の独特の特性を兼ね備えるエレクトロルミネセンス（「EL」）によって、共役ポリマーは、低コスト大面积ディスプレイ用途に対してかなり有望視されている。

「従来の」ポリマー発光ダイオードに付随する最も重大な問題点は安定性およびいわゆる「貯蔵寿命」が劣っていることである。これら素子は貯蔵中でさえ劣化する。これは、効率的な電子注入のために必要な低い仕事関数の金属電極の化学的反応性によって、および／または殆どの共役ポリマーが酸素安定性に劣っていることによって通常引き起こされる。最近、対称構成AC発光（「SCALE」）素子および発光電気化学電池（「LEC」）などの新しい素子構成についての報告があった。これら素子では、使用する電極材料に素子の動作が影響されないように電荷の注入および／または輸送特性が改良されている。結果として、より安定な金属、例えば、アルミニウムまたは金さえもが電極として用いることができ、素子の動作安定性および貯蔵寿命を改善する可能性がある。

今まで、多様な共役ポリマーおよび／またはコポリマーがエレクトロルミネセンス特性を示すことが見出されており、このためディスプレイ用途のために要求されるすべての必要な色を得ることができる。

しかし、殆どの素子において、一旦素子が作成されると、放射される光の色は不变である。最近、色可変発光

素子、すなわち、2種またはそれより多くの光の色を発生させることができる個々の素子の開発に対する関心が高まっている。ポリチオフェン誘導体の配合物に基づく色可変素子において、配合物が異なった部品は、同時に異なる光の色を放射し、各部品の強度は印可された電圧によって変動する。そのような素子は、多色光を放射することができる。しかし、そのような素子は、必要な色における輝度に対する制御が極めて限定されている。独立の2種の光の色を放射する色可変発光電気化学電池も開発してきた。2色LECは、色および輝度に対する制御の改善をもたらす。色は極性によって制御され、輝度は駆動電圧の大きさによって制御される。しかし、素子の動作においてイオン種が関わるために、素子の応答は本質的に遅いことから、迅速な色切替を要する用途に対して明らかに素子は不適になる。近年、独立の2色を発生する多層発光素子は、異なった2種の発光ポリマー層間に遮断層を挿入することにより液体窒素温度で達成された。2色は、駆動電圧の極性によって制御することもできる。そのようなアプローチは、素子の応答時間を改善するが、電荷遮断層の導入に起因して素子の動作電圧を上昇させ、「従来の」ポリマーLEDの安定性の問題をそのまま残している。

現在、ポリマーによるほとんどのLEDは、順方向DCバイアス下でしか動作できず、電子注入接触面において低い仕事関数の金属を必要とする。しかし、カルシウムなどの低い仕事関数の金属は、酸化に対して不安定であり、そのような素子は周囲環境下で極めて劣った安定性を示す。また、従来のポリマーLEDは、一般に、1種の光の色のみしか放射できず、一旦そのようなLEDを製作すると、光の色を調整することができない。

従って、本発明は、米国特許第5,663,573号明細書に記載されたバイポーラエレクトロルミネセンス素子に関する後続の改善である。この特許明細書は本明細書中に引例として包含される。

従って、本発明の目的は、頑丈で信頼できるエレクトロルミネセンス素子を必要とする多様なディスプレイ用途に適用できる色可変バイポーラ発光素子を提供することである。

##### 発明の要約

本発明は、室温においてさえ、2つの独立の色を発生させることができる色可変発光素子を包含する。この素子は、異なった2つのレドックス介在ポリマー層間に挟まれた少なくとも1つの活性エレクトロルミネセンスポリマーの層を備える。レドックスポリマー層は、素子が順方向バイアスおよび逆方向バイアスの両方のもとで動作できるように電荷の注入および輸送の特性を改善する。また、レドックスポリマーの少なくとも1種は、境界面が大部分の発光ポリマー層よりも異なった光の色を放射するように、境界面において発光ポリマー層の発光特性を改良することができる。従って、光の色は、必要

な発光位置を選択することにより制御することができ、その位置は、次に、駆動電圧の極性、ならびに発光ポリマー層の電荷の注入および輸送の特性によって制御することができる。イオン種の移動は素子の動作のために必要ではないので、比較的速い時間応答を達成することができ、色が迅速に変化することを可能にする。

本発明は、ポリマーによる色可変バイポーラ（「CVBP」）/AC発光素子およびその製作を包含する。本発明の素子は、単一層構造または多層構造のいずれかを備えることが可能である。単一層構造において、素子は、発光層として共役ポリマーおよび/またはコポリマーの配合物から製作することができる。多層構造において、素子は、発光ポリマーの層、または異なった2種のレドックスポリマー層などの2種の非発光ポリマー間に挟まれた発光ポリマーの配合物の層として製作することができる。酸化インジウム錫（「ITO」）および金属は、両方の構成における電荷注入接触面として用いることができる。

図1は、本発明の素子の構造を概略的に示している。本発明の素子は、一方の電極上にポリマー層をスピニキャストし、その後、他方の電極を真空蒸着することにより製作することができる。スピニキャスティング技術は、従来からのものであり、当該技術分野においてよく知られている。しかし、ドクターブレード法、浸漬被覆、化学蒸着法、物理蒸着法、スパッタリングおよびラングミュアーブロジェット技術を包含する多様なその他の公知の方法も、図1に示した層構造を得るために用いることができる。製作の容易さおよび得られた薄層の均一性のために、スピニキャスティングが好ましい。

本発明のCVBP素子は、駆動電圧のいずれかの極性下で動作することができ、異なった光の色を順方向および逆方向バイアス下で発光する。比較的速い時間応答は、色の迅速な切替およびAC動作を可能にする。本発明の基本的な概念は、全く一般的なものであり、適するレドックス材料および適する電極材料と連携して多様な発光材料に適用できる。

#### 電子注入電極

そのような代替材料に関して、また図1を参照して、構成（a）、（b）または（c）のいずれかの正統的な電子注入電極1は、適切ないかなる材料であってよい。電極材料は、金属、縮退半導体および導電性ポリマーであってよい。電極は、金属、縮退半導体および導電性ポリマーであってよい電極材料を包含する、適するいかなる導電材料からも製作することができる。そのような材料の例には、多様な導電性材料を包含するそのような材料の例には、（1）酸化インジウム錫（「ITO」）、（2）金、アルミニウム、カルシウム、銀、銅、インジウムおよびマグネシウムなどの金属、（3）マグネシウム-銀などの合金、（4）炭素繊維などの導電性繊維および（5）高導電性ドープポリアニリン、高

導電性ドープポリビロール、またはポリアニリン塩（PAN-CSAなど）もしくはポリビリジルビニレンなどの他のビリジル窒素含有ポリマーが挙げることができるが、これらに限定されない。その他の例には、n-ドープシリコン、n-ドープポリアセチレンまたはn-ドープポリパラフェニレンなどの半導体材料の使用によって、ハイブリッド素子として素子を製作することを可能にする材料が挙げられる。

素子を照明およびディスプレイのために用いる代表的な用途において、電極の少なくとも1つは、酸化インジウム錫などの透明材料または高導電性ドープポリアニリンなどのある程度透明の材料から製作してもよい。ある程度透明の電極は、発光材料から来る光の不要部分（周波数）をフィルターにかけるかまたはカットするために用いることができる。

電極材料が透明であるかまたは、部分的に透明であることさえ必要ではないことは注目される。電極材料が放射された光に対して不透明である場合、素子の端からの光の放射は、例えば、素子の光ファイバーへの結合などの結合用途において利用することができる。本発明の素子は、AC駆動であることが可能なので、周波数変調または振幅変調の形をとって被変調光出力を出す利点を有する。

#### 基板

製造の容易さおよび安全目的のために、使用中に素子を保護すると共に、しばしば絶縁（物理的および電気的に）する機能も果たす基板上に素子を形成させることが望ましいことが多い。基板層は適切ないかなる材料であってもよい。ガラス基板または透明な電気的絶縁プラスチック基板は、素子を照明およびディスプレイ目的のために用いる場合に好ましい。すべての絶縁材料および電極材料が、一方または両方の電極と共に用いることができるあらゆる保護基板と同様に、少なくともある程度透明である場合、AC駆動素子は素子の両側からの光放射のために特に適する。基板層は、基板層2として図1に示されている。

#### ホール注入電極

構成（a）、（b）または（c）のいずれかの正統的なホール注入電極3は、酸化インジウム錫（「ITO」）、金（好ましくは透明）、またはポリアニリン塩（PAN-CSAなど）などの適切ないかなる高い仕事関数の材料であってもよい。正統的な電子注入電極材料と呼ばれるその他の電極材料は、いわゆるホール注入電極材料としても用いることができる。

その他の例には、p-ドープシリコン、p-ドープポリアセチレンまたはp-ドープポリパラフェニレンなどの半導体材料の使用によって、ハイブリッド素子として素子を製作することを可能にする材料が挙げられる。

#### 発光配合物層

図1における単一層の実施形態に関して、図1の構成

(a)においてポリマー配合物4と呼ばれる単一層素子の発光層は、少なくとも2種のポリマーのいかなる配合物であってもよい。一方のポリマーは、比較的大きい電子輸送特性を有し、他方のポリマーは、比較的大きいホール輸送特性を有する。図1の多層構成(b)および(c)において、同じ発光層を発光ポリマー層5として示している。

発光ポリマー層の代表的なポリマー配合物は、ポリビリジン、ポリビリジルビニレン、ポリチオフェン、ポリフェニレン、ポリフェニレンビニレン：ポリフェニレンベンゾピスチオゾールなどの剛体棒ポリマー、ポリフルオレン、ポリビニルカルバゾール、ポリチエニレンビニレン、発光ポリカチレムおよびそれらの誘導体などを包含する共役および非共役ポリマーならびにコポリマーに限定されないが、それらを包含する幾つかの群から選択することができる。多様な特定の材料（すなわち、誘導体）は、基本構造に対する変成の結果としてこれらの各群中に見出すことができる。例として、発光ポリマー層は、ポリビリジルビニレン（すなわち、比較的大きな電子輸送特性を有する）とポリチオフェン（すなわち、比較的大きなホール輸送特性を有する）との混合物であってもよい。

(図1の構成(a)においてポリマー配合物4と呼ばれる)発光ポリマー層5とレドックスポリマー層6の両方は、多様な側基を有する分子、オリゴマー、ポリマーおよびコポリマーならびにそのような上述の材料の配合物であってもよい。

別の実施形態において、本発明による素子は、図1において層6として記載されたようなレドックスポリマーナしに製作することができる。そのような素子は動作することが示されている。図1(b)と同じ参照番号を別に有する図(c)を参照のこと。

発光層のホール輸送特性または電子輸送特性に影響を及ぼすことができ、その結果、この発光層の再結合ゾーンに影響を及ぼすために、発光配合物層は、ホール輸送能力または電子輸送能力を有する少なくとも1種の分子ドーパント（すなわち、非重合体状物質）と共に、1種またはそれより多いそのようなポリマーから製作することもできる。そのような分子ドーパントは、動作する条件下でそれ自体発光することもできる。そのような材料の例には、8-ヒドロキシキノリンアルミニウム(Al<sub>0.3</sub>)（電子輸送性、発光性）、2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1,3,4-オキサジアゾール(PBD)（電子輸送性、非発光性）、N,N'-ジフェニル-N,N'-ビス(3-メチルフェニル)-1,1'-ビフェニル-4,4'-ジアミン(TPD)（ホール輸送性）、4,4'-ビス[N-(1-ナプチル)-N-フェニルアミノ]ビフェニル( $\alpha$ -NPD)が挙げられる。

#### レドックスポリマー層

代表的なレドックス材料群には、ポリアニリンのエメ

ラルジン塩基(EB)形態、ポリアニリンのスルホン化形態(「SPAN」)およびこれらの群の誘導体ならびにそれらのオリゴマーが挙げられる。水酸化ナトリウムで形成されるようなスルホン化ポリアニリンの塩も用いることができる。EBは0.3~0.75のイミン単位濃度の範囲を有し、SPANは0.20から100%を超えるスルホン化の範囲を有することができることも注目される。

#### 酸性レドックスポリマー層

酸性レドックスポリマー層7は、電子/ホール輸送の役目を果たすことが可能いかなる酸性のポリマーであってもよい。例えば、このポリマー層は、そのスルホン化ポリアニリン(SPAN)オリゴマー、または酸性基を含むポリマー（すなわち、酸性ポリマー）もしくは酸ドープポリマーを含んでなる。例えば、酸性ポリマーは、そのポリマー自体に混合されたトルエンスルホン酸、またはもう一つのポリマーのドーパントとしてのトルエンスルホン酸のいずれかを含んでなる。

#### 可逆電流での素子の使用

素子を正統的な順方向で動作させると称する時、本発明の素子の上述の構成部品が、電子注入電極およびホール注入電極などの正統的な用語で表されることは言うまでもないであろう。しかし、逆方向で動作する時、上述の構成部品の正統的な役割は逆になることは認識されるであろう。従って、正統的なタイプ単独または両方の正統的なタイプのいずれかの電極で、本発明の素子を動作させることができることも認識されるであろう。

#### 電気エネルギー源

本発明の素子は、図1に示された適切いかなる電気エネルギー源8によっても動作させることができる。

図1(a)の発光体はまた、上述の第1の電極および第2の電極に電気的に接触しており、第1の電極および第2の電極は互いに間隔をとった状態で配置されている。第1および第2の電極は、いずれかの方向において電位差に電気的に接続される。すなわち、第1の電極は、正電位(陽極)に接続することができる一方で、第2の電極は、負電位(陰極)に接続されるか、またはそれらの接続を逆にすることができる。この場合、第1の電極は負電位に接続される一方で、第2の電極は正電位に接続される(逆電流方向)。素子はいずれかの電流方向に同様の出力効率で動作することができるので、素子は交流電圧で駆動することができる。すなわち、素子は、好ましくは、交流電流で用いることができる。

図1(b)の発光体は、重合体状層6および7に電気的に接触しており、それらは、それぞれ電極3および1に電気的に接続している。第1および第2の電極は、図1(a)に関して上述の通り電位差に電気的に接続されている。

図1(c)の発光体は、重合体状層7および電極3に電気的に接続している。重合体状層7は、次に、電極1に電気的に接続している。第1および第2の電極は、図

11

1 (a) に関して上述した通り電位差に電気的に接続している。

電極1および3は、適する電気コネクタまたは電気接点によって電圧源8に接続される。そのような電気コネクタまたは電気接点は、当該技術分野において従来からのものであり、それらには、リード線、印刷回路コネクタ、スプリングクリップ、スナップ、はんだ、外装ボスト、導電接着剤などが挙げられる。電気コネクタまたは電気接点が、電極1および2自体でありうることも理解されるべきである。すなわち、電圧源8からの電位差は、電極に直接印可することができ、この場合、電極1および3は、電気接点または電気コネクタになりうる。

素子の動作の理論に限定されないが、図1 (b) および1 (c) に示された構成におけるような素子において、順方向に動作する時、電子は、酸性ポリマー層7および発光ポリマー層5のはば境界面でホールに出会って、例えば、レッド光の放射を引き起こす。逆方向に動作する時、電子は、発光ポリマー層5内でホールに出会って、例えば、グリーン光の放射を引き起こす。

本発明の素子は、図1 (b) に示した通り製作することができる。図において、層6および7は、同じ酸根被覆ポリアニリン材料である。製作加工段階の違いによるそのような素子は、色可変動作を生じさせることができ。これは、各レドックスポリマー層とのそれぞれの境界面における発光層の酸ドーピングの異なった度合に起因すると考えられる。

本発明の素子は、約24ボルト未満の比較的低いターンオン電圧および動作ACまたはDC電圧を特徴とすることができます。更に好ましくは、約12未満、約6ボルト未満、またはそれどころか約5ボルト未満、のターンオン電圧および動作電圧を達成することができる。これらの低電圧によって、これらの素子は、玩具用に、航空機および劇場で見られるような事業用ライトストリップとして、標識として、およびコンピュータおよびテレビ用途のためのフラットパネルディスプレイとして用いることが特に有利になる。

本発明の前述の利点およびその他の利点は、本発明の1つまたはそれより多い好ましい実施形態を詳細に説明し、添付した図面において例示する以下の開示から明らかになるであろう。部、実験計画法、成分、組成物、化合物および元素の手順、処理、構造的特徴、配列における変形を、本発明の範囲から逸脱せずに、本発明の利点を全く犠牲にせずに、当業者が気づくことは想定される。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の色可変バイポーラ発光素子の、(a) 単一層、(c) 2層 (b) 3層構成を示す一般的な回路図である。

図2は、本発明の1つの実施形態によって用いることができるポリマーの反復単位の化学構造を示している。

12

図3は、本発明、すなわち、順方向および逆方向DCバイアス下での色可変発光素子の1つの実施形態による電流/電圧/輝度特性および対応するエレクトロルミネンススペクトルを示すグラフである。挿入図は、正統的な順方向および逆方向動作の両方下での素子の動作を示している。

図4は、本発明の1つの実施形態による、順方向および逆方向DCバイアス下での単一層色可変発光素子のエレクトロルミネンススペクトルを示すグラフである。

図5は、以下に記載するような、本発明の1つの実施形態による特定の色可変バイポーラ発光素子の一般的な回路図である。

図6は、順方向および逆方向バイアス条件下での色可変発光素子の電流-電圧および光-電圧特性を示すグラフである。挿入図は、CIE色度図における順方向および逆方向バイアス下での素子の色を示している。

図7は、本発明の1つの実施形態による、順方向および逆方向DCバイアス下での多層色可変発光素子のエレクトロルミネンススペクトルを示すグラフである。発光層の成分ポリマーの対応するエレクトロルミネンススペクトルも示している。

図8は、本発明の1つの実施形態による、逆方向DCバイアス下での多層色可変発光素子のエレクトロルミネンススペクトルを示すと共に、発光層中のポリマー配合物の比に依存する色の可変性を示すグラフである。

図9は、水溶液からスピニキャストされたPPyPVP膜およびPPyPVP/SPANの2層からの吸収スペクトルを示すグラフである。挿入図は、2層の吸収から個々の各層の吸収を差し引いた結果としての吸収スペクトルである。

#### 好ましい実施形態の詳細な説明

本発明の前述の要約に従って、以下は、本発明の最良の態様であると現在考えられている本発明の好ましい実施形態を説明するものである。

図面で示されている本発明の好ましい実施形態の説明において、明確にするために特定の用語を用いる。しかし、本発明をこうして選択された特定の用語に限定するつもりはないし、特定の各用語が、類似の目的を達成するために同様に機能するすべての技術的均等物を包含することは理解されるべきである。

#### 例1

この例において、図5に概略的に記載された色可変発光素子は、発光層（図5において「発光体」層として出ている）として用いられるポリ（ビリジルビニレン）とポリ（フェニレンビニレン）誘導体とのコポリマー、すなわちPPyPVP、およびポリチオフェンとポリフェニレン誘導体とのコポリマー、すなわちPTP、レドックス材料として用いられるポリアニリンのエメラルジン塩基（EB）形態およびポリアニリンのスルホン化形態（SPA N）、電極として用いられるITOおよびAlを具備する。スピニ被覆技術を用いてポリマー層を形成させた。前洗浄

13

し、型押したITO基板（約 $15\Omega/\square$ のシート抵抗）上に約3000rpmでN-メチルビロリドン（NMP）溶液（約5mg/mlの濃度）からEB層を先ずスピン被覆した。次に、キシレンまたはトリクロロエチレン（約10mg/mlの総濃度）中のPPyVPVとPTP（3:2重量比）との配合物からEB層上に発光層をスピン被覆した。その後、SPAN層を水溶液から発光層上に被覆した。すべてのスピン被覆手順をクラス100のクリーンルーム内で実施した。 $10^{-6}$ トル未溝の圧力における真空蒸着によって、最上の金属電極を蒸着した。ポリマーに対する損傷を防止するために、気化中、基板を冷水で冷却された表面上に置いた。

バーキンエルマー社のラムダ19UV/VIS/NIR分光計を用いて、スピンキャストされた膜で吸収スペクトルを測定した。PTI蛍光測定器（モデルQM-1）を用いて、フォトoluminescence（PL）およびELを測定した。ヒューレットパッカード社のモデル6218A DC電源によってDC電圧を印可しながら、Keithly社の2機のモデル195Aマルチメータを用いて、ELと同時に電流-電圧（I-V）特性を測定した。校正済フォトダイオード（UDT UV100）を用いて、量子効率および輝度を測定した。

図3は、多層素子の代表的な電流-電圧（I-V）および輝度-電圧特性を示している。素子は、膜の厚さに応じて約4~8Vの代表的なターンオン電圧を有し、駆動電圧の両方の極性下で同等に満足に機能し、順方向バイアス下でレッド光を放射し、逆方向バイアス下でグリーン光を放射した。放射された光は、通常の室内照明下で明らかに見えた。0.1%光子/電子までの内部素子効率を初期素子について達成した。順方向および逆方向バイアス下でのELスペクトルを図3の挿入図に示した。2色のCIE色度x,y座標をそれぞれ（0.654, 0.345）および（0.471, 0.519）と計算した結果、両方の色が比較的純粹であることを示している。素子の色は、ピクセルインピーダンスおよび幾何学的配列に応じて、20kHzまで迅速に切り替えることができる。

本発明の素子に関する研究によると、レッド光は、順方向バイアス下での発光層とSPAN層との間の境界面から発生し、グリーン光は、発光層とSPANとの間の境界面付近で、大部分の発光層において、もしくは発光層とEB層との境界面において発生する。発生する光の厳密な位置および従って色は、配合物中のPPyVPVのPTPに対する比、すなわち、発光層の総合的な電荷輸送特性によって変えることができる。第1のポリマー、例えばPPyVPV、は、改善された電子輸送特性を有し、第2のポリマー、例えばPTP、は、より良いホール輸送特性を有するからである。

素子は、駆動電圧のいずれかの極性下で機能し、それに伴い、異なった光の色が異なる位置から放射される。レッド光は、順方向バイアス下で発光ポリマー/SPAN界面から、グリーン光は、逆方向バイアス下で大部分の発光ポリマーから放射される。素子のエレクトロル

14

ミネセンスは、逆方向バイアス下において550nmでピークに達し、585nmにおいて肩を有する一方で、順方向バイアス下で665nmにおいて単一ピークを示す。比較的早い時間応答は、色とAC動作の迅速な切替を可能にする。

図6は、挿入図を除いて図3に似ており、両方の色が比較的純粹であることを示している。

図7に示したように、順方向バイアス下でのELスペクトルは、PPyVPVまたはPTPのいずれかの単一層素子のELスペクトルとは実質的に異なり、光が、順方向バイアス下での発光体配合物とEBまたはSPANとの間の境界面から発生することを示唆している。この効果を更に解明するために、次の素子を製作した。ITO/PPyVPV/AI、ITO/SPAN/PPyVPV/SPAN/AI、ITO/PPyVPV/SPAN/AIおよびSPANをEBで置き換えた類似の素子。これらの素子のすべてを製作し、順方向バイアスにおける類似の条件下で試験した。これらの素子のすべてで、ITO/PPyVPV/SPAN/AIおよびITO/SPAN/PPyVPV/SPAN/AIのみが劇的にレッドにシフトしたELを示している。これは、レッド光が順方向バイアス下での陰極側でPPyVPV/SPAN境界面から発生することを明らかに示している。発光層としてPTPを用いる類似の研究によると、PTPの発光特性は、SPAN層の存在によって大幅には影響されない。

逆方向バイアス下での色可変素子のELスペクトルは、単一層PPyVPVおよびPTP素子のそれと似ており、光が大部分の発光ポリマーまたはEB境界面のいずれかにおいて発生することを示唆している。EB層が発光ポリマーの発光特性を改良しないため、我々は発光ゾーンを厳密に特定することができない。EB層は、電荷注入改善層として機能して、前に報告された対称構成AC発光（SCALE）素子においてEB層が果たす類似の役割を果たす。逆方向バイアス下で、陰極側のSPAN層は類似の役割を果たす。

色可変素子中の配合物を純粋なPPyVPVポリマーで置き換える時、素子が順方向バイアスにおいてレッド光を放射し、逆方向バイアスにおいてレッド-オレンジ光を放射することは注目される。これは、逆方向バイアス下で、光がPPyVPV/SPAN界面付近でなお発生することを示している。これは、PPyVPVおよびPTPポリマーの異なる電子およびホール輸送特性の点で理解できる。ポリ（フェニレンビニレン）（PPV）、ポリ（p-フェニレン）（PPP）およびポリチオフェンを含むほとんどの共役ポリマーは、電子輸送特性よりも良好なホール輸送特性を有する。高電気陰性度の単位、ピリジンの主鎖への添加は、電子輸送特性を改善すると予想される。従って、逆方向バイアス下で、光は、ITO/EB/PPyVPV/SPAN/AI素子においてSPAN界面付近でなお発生する。より良いホール輸送特性を有すると予想されるPTPをPPyVPVに加えることによって、配合物の総合的なホール輸送特性は改善され、従って、光は、逆方向バイアス下でのITO/EB/配合物/SPAN/AI素子においてSPAN界面から離れて発生し、グリーン光が放射される。事実、グリーンに

15

向けたELスペクトルの漸次のシフトは、図8に示した通り、配合物中のPTPの濃度の増加と共に素子において観察された。

初期の研究は、SPANによるピリジル単位のプロトン付加に起因する新しい発光化学種の形成を示唆している。この化学種を吸収およびPL実験の両方によって特定した。図9は、PPyVPV層、SPAN層、およびPPyVPV/SPANの2層の吸収スペクトルを示している。SPANは自己ドープされた水溶性導電ポリマーであり、 $10^{-2}$ S/cmの室温導電率を有する。それは、グリーンから近IRまで広い光学ウインドウを有する。PPyVPVは、480nm近くでピークに達する吸収帯を有する。境界面における吸収に対する余分の特徴は、2層の吸収から個々の各層の吸収を差し引いた結果として図9の挿入図に明確に示されている。境界面吸収は、SPANによるPPyVPVのプロトン付加の結果としての新しい化学種のせいでありうる。SPANに対する特別な1つの特徴は、それが水溶液中で酸性であることであり、ポリアニリンスルホン酸と呼ばれることが多い。他方、ピリジル単位は、酸によるプロトン付加または第四化をうけやすいことが知られている。これを更に明らかにするために、SPANをトルエンスルホン酸(TSA)で置き換えた以外は上述と同じ構成の膜で同じ吸収実験を実施した。PPyVPV/SPANとほとんど同じ吸収特徴をPPyVPV/TSA2層において見出し、それは、プロトン付与されたピリジル単位から由来するPPyVPV/SPAN境界面における新しい化学種に一致した。新しい化学種は発光性であり、非プロトン付与ポリマーと比べてレッドにシフトした光を放射する。

上述した色可変発光素子は以下の多くの重要な利点を有する。

(1) 2種のレドックスポリマーは、ポリマー／金属界面の電荷注入特性を改良し、それは、電極として高い仕事関数の金属の使用を可能にする。これは、比較的低い仕事関数の金属を用いて効率的な電子注入を達成しなければならない「従来の」ポリマーLEDに付随する経時変化の問題を減少させる。

(2) 2種のレドックスポリマーの導入によって、素子は順方向および逆方向バイアスの両方で動作することができる。イオン種が素子の動作に直接関わらないので、本質的に遅い応答のLECとは著しく異なって、色を極めて迅速に切り替えることができる。

(3) 発光ゾーンは、電極から離れている2つの発光ポリマー／レドックスポリマー界面間に限定されて、金

16

属電極付近におけるEL発光抑制効果を回避させる。

(4) 発光ポリマーは、空気への直接暴露に対してレドックスポリマーによって保護され、素子の安定性がことによって改善される。

例2

色可変発光素子に対するもう一つのアプローチは、異なった発光特性および電荷輸送特性を有する2種以上の発光材料の配合物を発光層として用いる単一層素子によって表される。時によって、発光層の総合的な特性を制御するために、1種またはそれより多い非発光材料を必要とすることがある。

単一層素子の例において、PPyVとPTPとの配合物を発光層として用いた。ITOおよびALを電極として用いた。前洗浄したITO基板上に2000rpmでキシレンまたはトリクロロエチレン中の溶液から発光層をスピンドル法で被覆した。その後、 $10^{-6}$ トル未満の圧力における真空蒸着によって、アルミニウム電極を蒸着した。図4は、順方向および逆方向バイアス下での単一層素子のELスペクトルを示している。順方向および逆方向バイアス下で異なる光の色を発生した。但し、色差は、多層素子の色差よりも小さい。

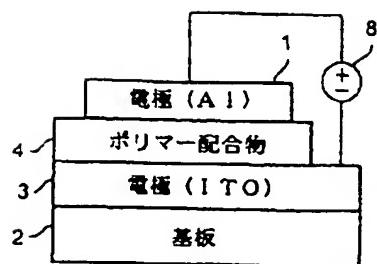
例3

例2の素子は層6なしで製作された。この場合、ポリアニリン層7はSPANからなり、発光ポリアニリン層は図2(a)に示したPPyVPVと図2(b)に示したPTPとの配合物である。

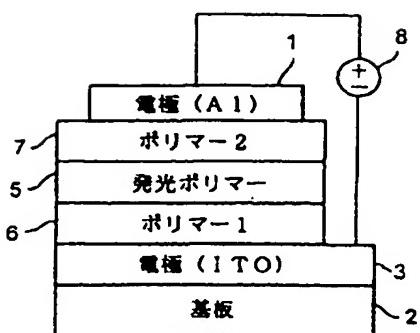
ここで記載された色切替可能な発光素子の概念は全く一般的であり、適するレドックス材料と連携して多様なELポリマーに適用できる。配合物中にブルー発光体を包含することにより、他の色(ブルーを含む)を発生させる色可変素子が可能である。

本明細書中に開示された好ましい実施形態は、網羅するものではなく、本発明の範囲を必要に限定するものでもない。当業者が本発明を実施できるように本発明の原理を説明するために、好ましい実施形態を選択した。本発明の好ましい実施形態を示し、説明したので、添付した請求の範囲中に表された本発明の精神から逸脱することなく本発明を実施できるように、同等材料または構造上の配列の置換を通して本発明に対する変形例または修正例を作成することは当該技術分野で技量を有する者の能力の範囲内であろう。従って、本明細書中に引例として包含する請求の範囲によって示されたようにのみ本発明を限定することが意志である。

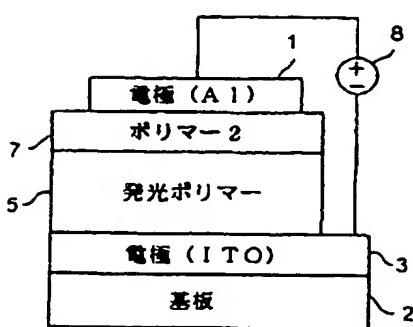
【第1a図】



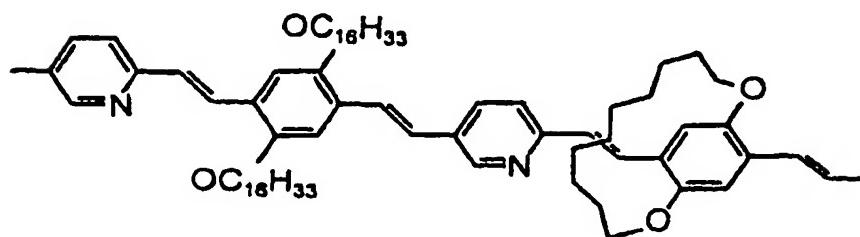
【第1b図】



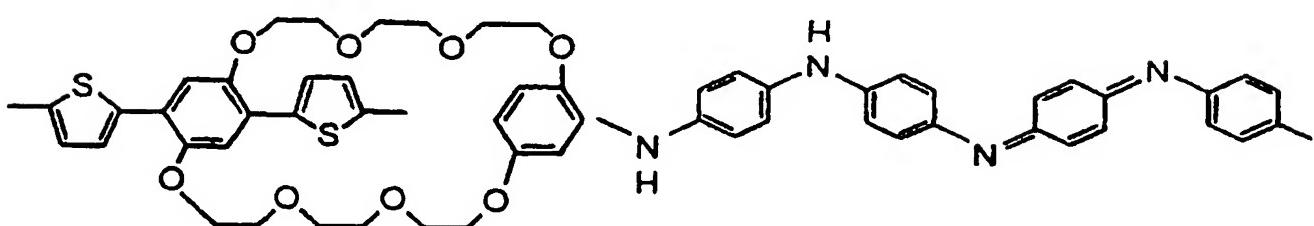
【第1c図】



【第2a図】

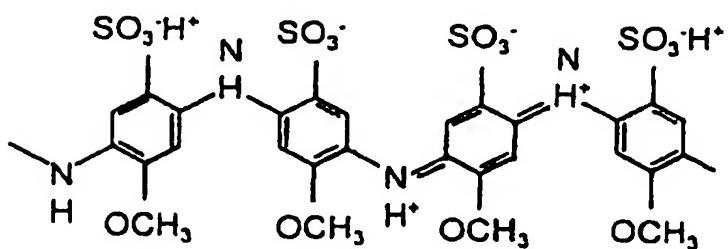


【第2b図】

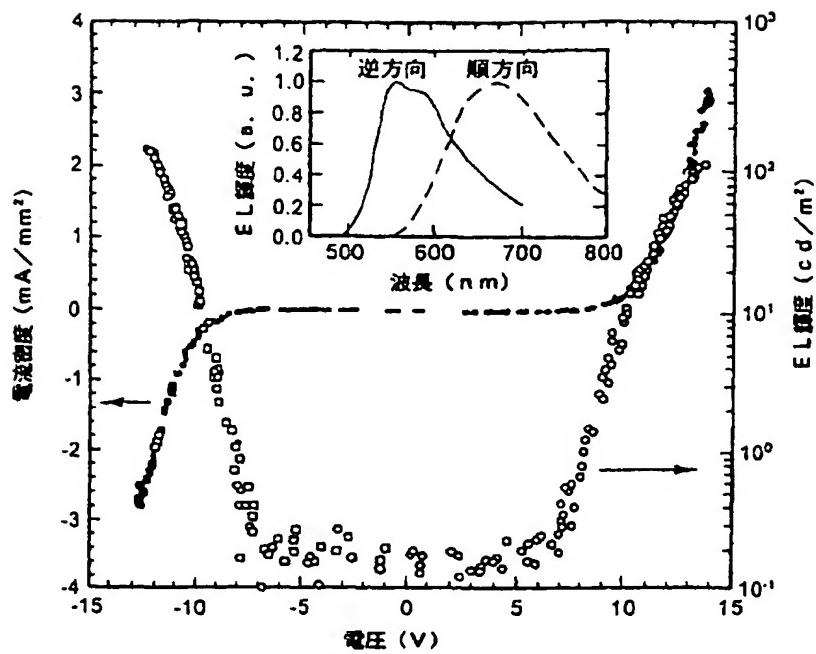


【第2c図】

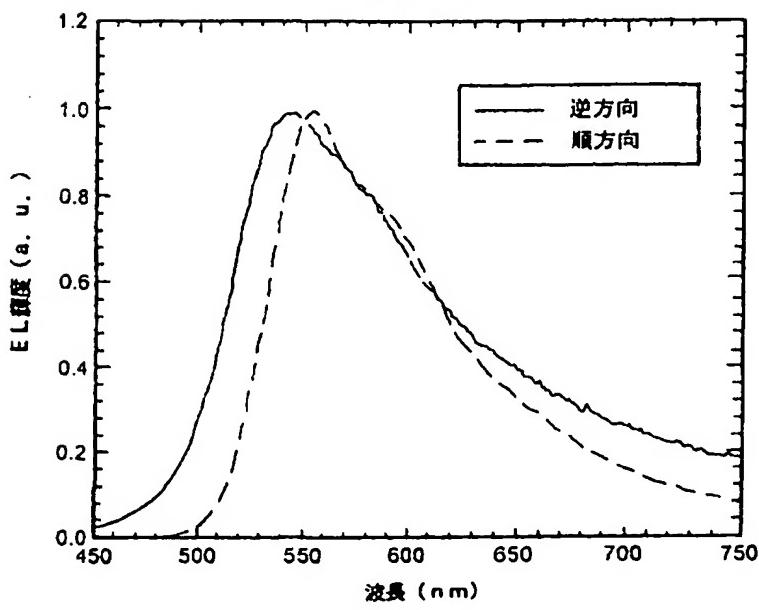
【第2d図】



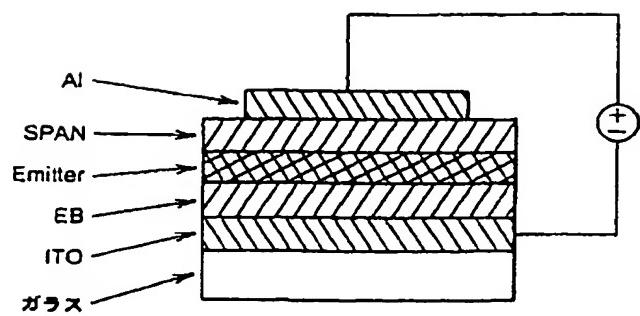
【第3図】



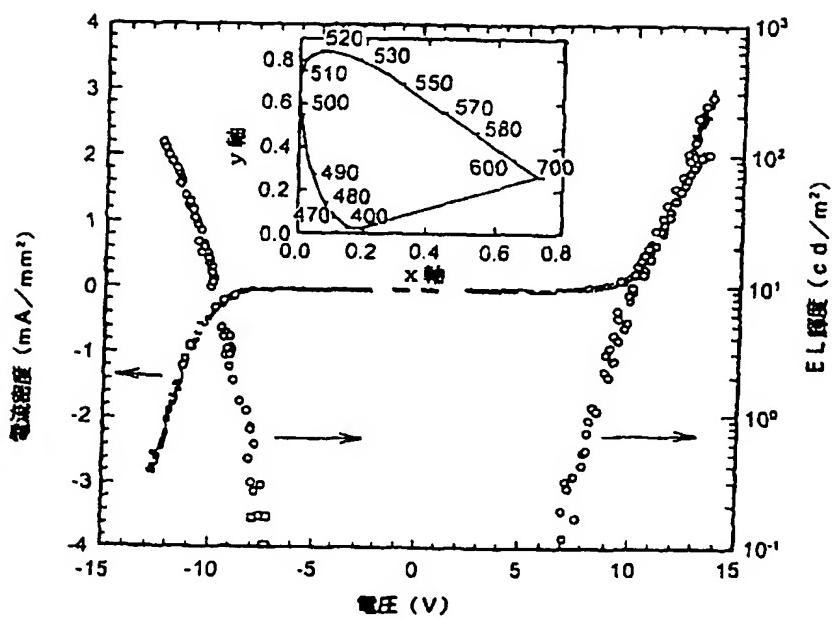
【第4図】



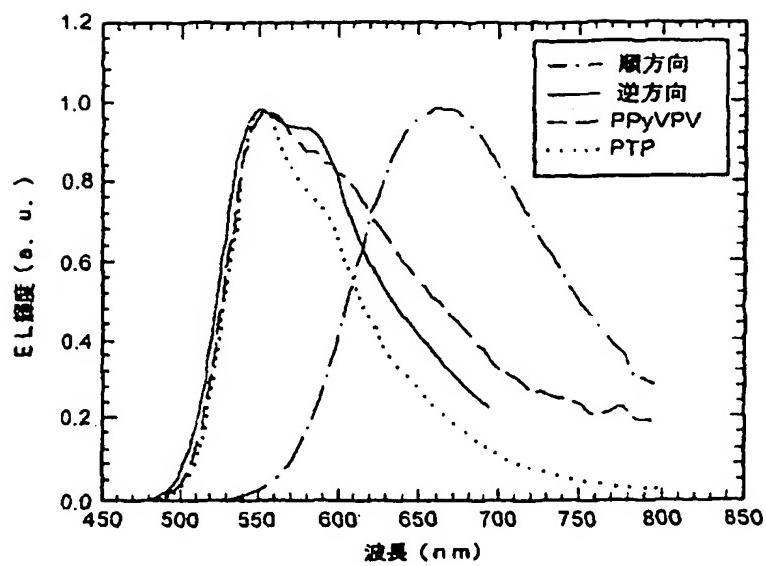
【第5図】



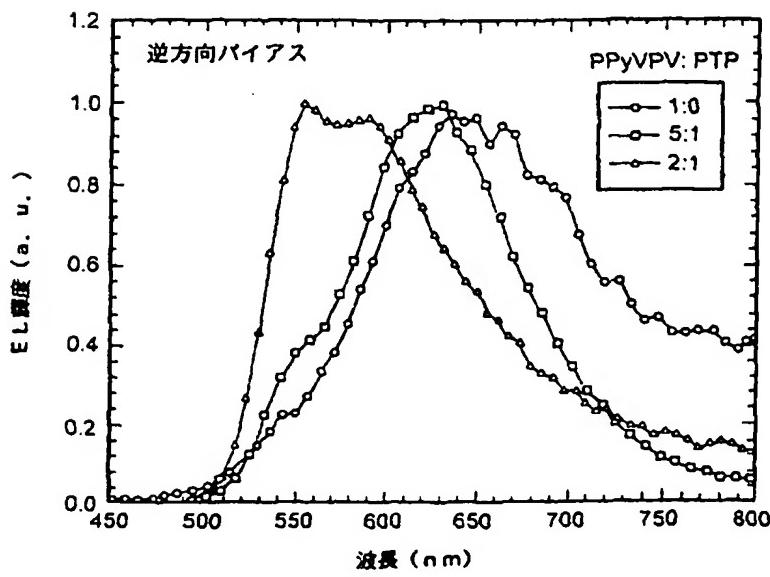
【第6図】



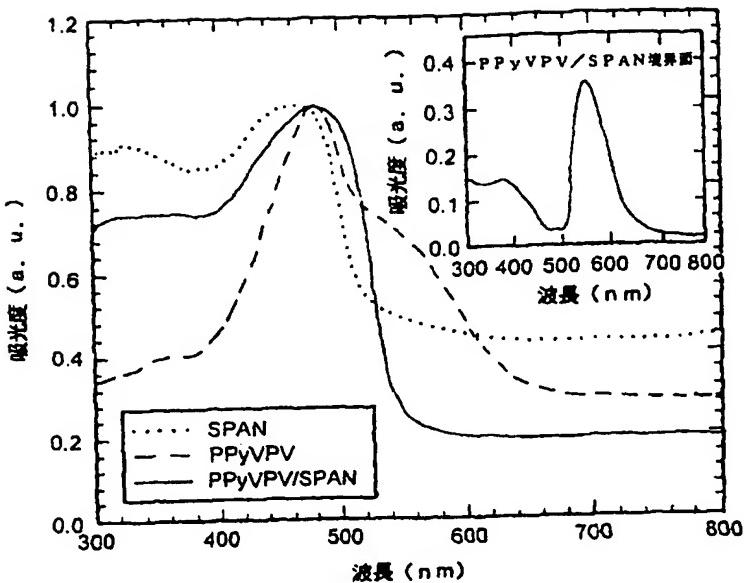
【第7図】



【第8図】



【第9図】



## フロントページの続き

(72)発明者 ユンツアン、ワン  
アメリカ合衆国オハイオ州、コロンバス、ブロードメドーズ、ブルーバード、  
ナンバー203、500

(56)参考文献 特開 平3-273087 (J P, A)  
国際公開96/026830 (WO, A1)  
M. HAMAGUCHI他, Voltage-and Polarity-Tunable Multicolor Organic Electroluminescent Devices, Jpn. J. Appl. Phys., 1996年11月1日, Vol. 35, p. L1462-L1464

山下浩一他, 異なる色素ドープ領域をもつ三層型有機発光素子の発光特性, 1996年秋季 第57回応用物理学会学術講演会後録予稿集, 1996年 9月 7日, 第3分冊, 7p-ZM-1, p. 984  
T. MORI他, Preparation and properties of an organic light emitting diode with~, Appl. Phys. Lett., 1996年11月25日, Vol. 69, No. 22, p. 3309-3311

(58)調査した分野(Int.Cl.7, DB名)  
H05B 33/00 - 33/28